

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 657 870**

②① N° d' nregistrement national : **90 01282**

⑤① Int Cl<sup>5</sup> : C 07 C 19/08, 17/38

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② Date de dépôt : 05.02.90.

③⑦ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : ATOCHEM — FR.

⑦② Inventeur(s) : Renou François, Abel Michel et Tresse Charles.

④③ Date de la mise à disposition du public de la demande : 09.08.91 Bulletin 91/32.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : Atochem - Poisson Pierre.

⑤④ Procédé de récupération et de purification d'halogénoalcane.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de récupération et de purification d'halogénoalcane.

Ce procédé consiste à transférer, sous forme liquide, la totalité d'un conteneur à vider dans une cuve de stockage, à réaliser dans une première étape, l'élimination du gaz inerte de pressurisation, et dans une seconde étape le séchage de l'halogénoalcane sous forme liquide.

Il convient tout particulièrement à la récupération et à la purification du trifluorobromométhane CF<sub>3</sub>Br.

FR 2 657 870 - A1



PROCEDE DE RECUPERATION ET DE PURIFICATION  
D'HALOGENOALCANES

\* \* \* \* \*

La présente invention concerne un procédé de récupération et de purification d'halogénoalcanes et, en particulier du trifluorobromométhane  $\text{CF}_3\text{Br}$ .

L'invention concerne également un dispositif pour la mise en oeuvre du présent procédé.

Dans ce qui suit, le terme halogénoalcane désignera indifféremment un halogénoalcane ou un mélange de plusieurs halogénoalcanes.

De nombreux scientifiques avancent que la libération d'halogénoalcane dans l'atmosphère diminue considérablement la couche d'ozone qui assure une protection contre certaines radiations.

De récentes discussions internationales sur l'environnement ont abouti à la signature d'accords qui ont pour objectif de limiter considérablement l'utilisation de tels produits.

Aussi, ceci incite les producteurs d'halogénoalcane à rechercher des produits de remplacement ou à recycler les produits existants au lieu de les libérer inconsidérément dans l'atmosphère.

Dans le domaine de l'extinction et de la lutte contre les incendies on utilise essentiellement des chlorobromofluoroalcanes et des bromofluoroalcanes, seuls ou en mélange, qui sont conditionnés dans des bouteilles et conteneurs dits à pression permanente.

Ces réserves de gaz extincteur assurent soit une protection ponctuelle -le système de détection et le système d'extinction sont placés près de l'objet à protéger- soit une protection d'ambiance ou en noyage total -cas où le risque d'incendie est difficilement déterminable-.

Ces gaz extincteurs compte tenu de leur grande efficacité et de leur très faible toxicité sont utilisés pour la protection de locaux que le personnel présent peut avoir des difficultés à évacuer (salles de machine à bord des navires, salles d'essais conditionnées, ... ).

Afin d'augmenter la vitesse de déchargement de ces gaz extincteurs en cas de sinistre, ceux-ci sont avantageusement pressurisés avec des gaz inertes tels que l'azote, lesdits gaz inertes constituent par conséquent la phase gazeuse du mélange extincteur.

Cette phase gazeuse contient néanmoins une certaine quantité de gaz extincteur dissous, quantité qui est fonction des pressions et températures et qui peut s'échelonner entre 2 % et 15 % en poids de la charge totale en gaz extincteur.

Pour les mêmes raisons, une certaine quantité de gaz inerte est dissous dans le produit extincteur liquéfié (phase liquide).

Les conteneurs et réservoirs de produit extincteur pressurisé sont soumis à des pressions internes au moins égales à  $10^6$  Pa et pouvant atteindre 4 à  $5 \cdot 10^6$  Pa.

Pour tous ces conteneurs et réservoirs, les législations nationales imposent des réépreuves périodiques qui consistent à vérifier la tenue à la pression desdits réservoirs et conteneurs.

Cette opération nécessite une vidange totale (phases gazeuses et liquides) du produit extincteur contenu dans le réservoir ou le conteneur pour y introduire de l'eau (épreuve de pression hydraulique).

Dans les opérations d'entretien ou d'autres vérifications des installations, il est également nécessaire de vider les réservoirs du gaz extincteur pressurisé.

Cette vidange s'effectue par la mise à pression atmosphérique pour libérer le gaz inerte de pressurisation puis récupération du gaz extincteur sous forme liquide. Ceci présente l'inconvénient de libérer dans l'atmosphère une quantité importante d'halogénoalcane au moment de la dépressurisation. Cette perte en gaz extincteur, qui peut atteindre 40 % en poids de la charge initiale résulte d'une part de la perte en gaz extincteur dissous dans la phase gazeuse inerte (gaz de pressurisation) et d'autre part de la désorption du gaz inerte dissous dans la phase liquide qui entraîne du gaz extincteur.

Dans certain cas, la totalité du contenu est éliminée dans l'atmosphère.

Par ailleurs, les gaz extincteurs susceptibles d'être récupérés présentent des critères de pureté insuffisants redhibitoires à une éventuelle réutilisation.

On a maintenant trouvé un procédé de récupération et de purification d'halogénoalcane pressurisé au moyen d'un gaz inerte et se présentant dans son conteneur sous forme de deux phases, une phase liquide essentiellement constituée d'halogénoalcane et d'une faible quantité de gaz inerte dissous dans l'halogénoalcane et une phase gazeuse essentiellement constituée du gaz inerte et d'une faible quantité d'halogénoalcane dissous dans ledit gaz inerte, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste :

- a/ à transférer sous forme liquide la totalité desdites phases gazeuse et liquide dudit conteneur dans une cuve de stockage,
- b/ à réaliser dans une première étape, l'élimination du gaz inerte de pressurisation desdites phases essentiellement par désorption dudit gaz inerte,
- c/ et dans une seconde étape, le séchage de l'halogénoalcane sous forme liquide débarrassé du gaz inerte de pressurisation.

Selon le procédé de l'invention, l'halogénoalcane contenu dans la phase gazeuse constituée en majorité par le gaz de pressurisation est liquéfié avant d'être introduit dans la cuve de stockage.

S'agissant de la phase liquide, celle-ci est véhiculée directement dans la cuve de stockage.

La température de la cuve de stockage est au moins égale à  $-20^{\circ}\text{C}$  et de préférence comprise entre  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $10^{\circ}\text{C}$ .

On réalise dans cette cuve de stockage l'élimination quasi totale du gaz inerte de pressurisation.

Cette élimination est réalisée par désorption du gaz inerte, cette désorption étant essentiellement obtenue par détente continue. Le gaz inerte dissous distille et s'échappe dans l'atmosphère.

Cette détente est au moins égale à  $2.10^5$  Pa et de préférence comprise entre  $2.10^5$  et  $4.10^6$  Pa.

Ainsi, le gaz inerte de pressurisation tel que l'azote est éliminé de la phase gazeuse et liquide provenant du conteneur à vider.

L'halogénoalcane susceptible d'être entraîné est condensé puis recyclé dans la cuve de stockage.

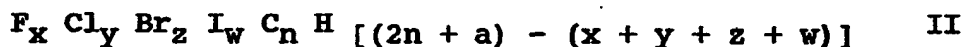
La totalité des phases d'halogénoalcane, débarrassées de leur gaz inerte de pressurisation est transférée sous forme liquide dans un sécheur dans lequel ledit liquide passe sur un agent desséchant qui peut être avantageusement constitué par des tamis moléculaires.

S'agissant des tamis moléculaires, on utilise avantageusement des zéolites synthétiques à structure cristalline qui possèdent un réseau de pores d'un diamètre au moins égal à 3Å (angströms) et de préférence compris entre 3Å et 5Å.

Ces tamis moléculaires peuvent être utilisés sous forme de billes ou de filés activés. De préférence on utilisera des filés activés de diamètre au moins égal à 1,6 mm et de préférence compris entre 1,6 mm et 3,2 mm.

La vitesse moyenne de passage du gaz extirpateur désorbé sous forme liquide est au moins égale à 0,1 m/s et de préférence comprise entre 0,1 m/s et 5 m/s.

Ce procédé s'applique à la récupération et à la purification d'halogénoalcane de formule :



dans laquelle n est un nombre entier allant de 1 à 7,

a peut être 2 ou 0,

x, y, z et w sont des nombres entiers dont l'un au moins est différent de 0,

la somme (x + y + z + w) est au moins égale à 1 et au plus égale à 2n + a.

De préférence on retiendra pour la formule I les valeurs suivantes des indices :

- deux au moins de x, y, z et w sont différents de 0
- x est différent de 0

- $z$  est différent de 0
- $x$  et  $z$  sont différents de 0.

Ce procédé s'applique à la récupération et à la purification d'halogénoalcane de formule I utilisé comme agent extincteur et tout particulièrement dans le cas où l'halogénoalcane est le trifluorobromométhane  $CF_3 Br$ .

Ce procédé peut être mis en oeuvre au moyen d'un dispositif tel que représenté schématiquement sur la planche jointe.

Ce dispositif est caractérisé en ce qu'il comprend :

- une cuve de stockage (1) généralement cylindrique et sensiblement verticale,
- un sécheur (2) de forme cylindrique et sensiblement verticale, au moins,
- une alimentation (3) permettant d'introduire le gaz halogénoalcane sous forme liquide dans la partie supérieure de la cuve de stockage (1), au moins
- une sortie (4) de gaz halogénoalcane liquéfié située à la partie inférieure de la cuve de stockage (1),
- une évacuation (5) constituée par une vanne dite de débit située à la partie supérieure de la cuve de stockage (1),
- un condenseur (6) généralement cylindrique et sensiblement vertical positionné à la suite de la vanne de débit (5),
- une conduite de recyclage (7) située à la partie inférieure du condenseur (6),
- une évacuation (8) constituée par une soupape tarée située à la partie supérieure du condenseur (6),
- une évacuation (9) de l'halogénoalcane sous forme liquide située à la partie inférieure du sécheur (2).

Les phases liquides et gazeuses à récupérer et à purifier selon le procédé de l'invention sont prélevées du conteneur (ou d'un quelconque récipient) (10) à vider par des tubes plongeurs (11) et (12).

La phase liquide (L), prélevée par le tube plongeur (11) est transférée à la cuve de stockage (1) au moyen d'une pompe (13).

La phase gazeuse (G) est prélevée par le tube pl n-geur (12) puis acheminée vers le compresseur (14). C lui-ci liquéfie l'halogénoalcane qui est ensuite transféré -sous forme liquide- à la cuve de stockage (1).

L'halogénoalcane liquéfié peut avantageusement traverser le filtre (15) avant d'être introduit dans la cuve de stockage (1). Ce filtre (15) élimine les éventuelles particules métalliques ou débris divers tels que débris de joints susceptibles de provenir des vannes du conteneur (10).

L'halogénoalcane liquide stocké dans la cuve de stockage (1) en quantité suffisante subit une détente réalisée au moyen de la soupape tarée (8). Cette détente permet de désorber le gaz inerte de pressurisation qui est ensuite éliminé vers l'extérieur après avoir traversé le condenseur (6) ce dernier ayant pour rôle de retenir l'halogénoalcane susceptible d'être entraîné.

De préférence, on tarera la vanne (8) à la pression de vapeur de l'halogénoalcane à la température de stockage.

L'halogénoalcane est recyclé sous forme liquide dans la cuve de stockage (1) au moyen de la canalisation (7).

L'halogénoalcane désorbé et liquéfié est transféré au séchoir (2) au moyen d'une pompe (16). Celle-ci permet de régler la vitesse de passage du produit liquéfié sur l'agent desséchant contenu dans le séchoir (2).

Selon l'invention cet agent desséchant peut être constitué par des tamis moléculaires qui peuvent être avantageusement utilisés sous forme de filés.

Le sécheur (2) doit permettre l'élimination de toute l'humidité résiduelle susceptible de provenir par exemple du conteneur à vider (10).

A cette fin, on choisira des dimensions qui permettent d'obtenir une surface d'échange la plus importante possible en évitant de créer des pertes de charge trop importantes qui seraient de nature à provoquer un échauffement qui entraînerait la vaporisation du produit et par suite des surpressions au sein du desséchant.



Avantageusement on choisira un sécheur dont le rapport hauteur sur diamètre est compris entre 0,2 et 12 inclus et de préférence compris entre 3 et 6.

La hauteur peut varier de 0,5 mètre à 5 mètres mais de préférence on choisira une hauteur comprise entre 1 mètre et 3 mètres.

Le taux de remplissage du sécheur en agent desséchant défini par :

$$\frac{\text{volume du desséchant (en litre)}}{\text{volume du sécheur (en litre)}} \times 100$$

est au moins égal à 90 % et de préférence compris entre 90 % et 95 %.

La cuve de stockage (1) et le condenseur (6) peuvent être avantageusement munis de systèmes de refroidissement (non représentés sur la figure).

Un système de pesons (17) situés à la partie supérieure de la cuve de stockage (1) peut permettre de connaître de façon continue la quantité de produit stocké.

La phase liquide d'halogénoalcane désorbée et séchée passe avantageusement à travers un filtre (18) qui permet d'éliminer d'éventuelles traces d'agent desséchant.

Des dispositifs particuliers (non représentés sur la figure 1) permettant de déterminer différentes caractéristiques telles que teneur en eau, teneur en fer, ... de l'halogénoalcane purifié avant d'être conditionné dans un conteneur quelconque (19) peuvent être disposés après le filtre (18).

Les caractéristiques des autres dispositifs utilisés pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention tels que appareils d'instrumentation (manomètres, thermomètres, thermostats, pressostats, dispositifs électriques, ...) sont connus de l'homme du métier et ne constituent pas, en elles-mêmes l'objet de la présente invention.

Le présent procédé conforme à l'invention présente de nombreux avantages. Il permet tout particulièrement la récu-

pération quasi totale et la purification d'halogénoalcane utilisé comme agent extincteur. Ce procédé peut également être appliqué pour récupérer et purifier des halogénoalcanes utilisés comme réfrigérants (appareils de réfrigération et de climatisation) et comme solvants de dégraissage (industrie électronique).

### RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de récupération et de purification d'halogénoalcane pressurisé au moyen d'un gaz inerte et se présentant dans son conteneur sous forme de deux phases, une phase liquide essentiellement constituée d'halogénoalcane et d'une faible quantité de gaz inerte dissous dans l'halogénocarbène et une phase gazeuse essentiellement constituée du gaz inerte et d'une faible quantité d'halogénoalcane dissous dans ledit gaz inerte, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste :

a/ à transférer sous forme liquide la totalité desdites phases gazeuse et liquide dudit conteneur dans une cuve de stockage,

b/ à réaliser dans une première étape, l'élimination du gaz inerte de pressurisation desdites phases essentiellement par désorption dudit gaz inerte,

c/ et dans une seconde étape, le séchage de l'halogénoalcane sous forme liquide débarrassé du gaz inerte de pressurisation.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de la cuve de stockage est au moins égale à  $-20^{\circ}\text{C}$  et de préférence comprise entre  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $10^{\circ}\text{C}$ .

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la désorption du gaz inerte est réalisée essentiellement par détente continue.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la détente est au moins égale à  $2.10^5$  Pa et de préférence comprise entre  $2.10^5$  Pa et  $4.10^6$  Pa.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la totalité des phases d'halogénoalcane débarrassées de leur gaz inerte de pressurisation est transférée sous forme liquide dans un sécheur.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la totalité des phases d'halogénoalcane débarrassées de leur gaz inerte de pressurisation passe, sous forme liquide, sur un agent desséchant contenu dans un sécheur.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la vitesse moyenne de passage du liquide halogénoalcane est au moins égale à 0,1 m/s et de préférence comprise entre 0,1 m/s et 5 m/s.

8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'agent desséchant est constitué par des tamis moléculaires.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que les tamis moléculaires sont des zéolites synthétiques à structure cristalline.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que les pores du réseau constituant les zéolites synthétiques ont un diamètre au moins égal à 3 Å et de préférence compris entre 3 Å et 5 Å.

11. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que les tamis moléculaires sont utilisés sous forme de filés activés.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les filés activés ont un diamètre au moins égal à 1,6 mm et de préférence compris entre 1,6 mm et 3,2 mm.

13. Application du pr cédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 à la récupération et à la purification d'halogénoalcane de formule :



dans laquelle  $n$  est un nombre entier allant de 1 à 7,

$a$  peut être 2 ou 0,

$x$ ,  $y$ ,  $z$  et  $w$  sont des nombres entiers, dont l'un au moins est différent de 0,

la somme  $(x + y + z + w)$  est au moins égale à 1 et au plus égale à  $2n + a$ .

14. Application selon la revendication 13 dans laquelle l'halogénoalcane est un agent extincteur.

15. Application selon la revendication 14 dans laquelle l'halogénoalcane est le trifluorobromométhane  $CF_3 Br$ .

16. Dispositif permettant la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, ledit dispositif étant caractérisé en ce qu'il comprend :

- une cuve de stockage (1) généralement cylindrique et sensiblement verticale,
- un sécheur (2) de forme cylindrique et sensiblement verticale, au moins,
- une alimentation (3) permettant d'introduire le gaz halogénoalcane sous forme liquide dans la partie supérieure de la cuve de stockage (1), au moins
- une sortie (4) de gaz halogénoalcane liquéfié située à la partie inférieure de la cuve de stockage (1),
- une évacuation (5) constituée par une vanne dite de débit située à la partie supérieure de la cuve de stockage (1),
- un condenseur (6) généralement cylindrique et sensiblement vertical positionné à la suite de la vanne de débit (5),
- une conduite de recyclage (7) située à la partie inférieure du condenseur (6),

- une évacuation (8) constituée par une soupape tarée située à la partie supérieure du condenseur (6),
- une évacuation (9) de l'halogénoalcane sous forme liquide située à la partie inférieure du sécheur (2).

17. Dispositif selon la revendication 16 caractérisé en ce que l'halogénoalcane liquide stocké dans la cuve de stockage (1) subit une détente réalisée au moyen de la soupape tarée (8).

18. Dispositif selon la revendication 16 caractérisé en ce que la cuve de stockage (1) et le condenseur (6) sont munis de systèmes de refroidissement.

19. Dispositif selon la revendication 16 caractérisé en ce que le rapport hauteur sur diamètre du sécheur (2) est compris entre 0,2 et 12 inclus et de préférence compris entre 3 et 6.

20. Dispositif selon la revendication 16, caractérisé en ce que la hauteur du sécheur est comprise entre 0,5 mètre et 5 mètres et de préférence comprise entre 1 mètre et 3 mètres.

21. Dispositif selon la revendication 16 caractérisé en ce que le taux de remplissage du sécheur en agent desséchant est au moins égal à 90 % et de préférence compris entre 90 % et 95 %.

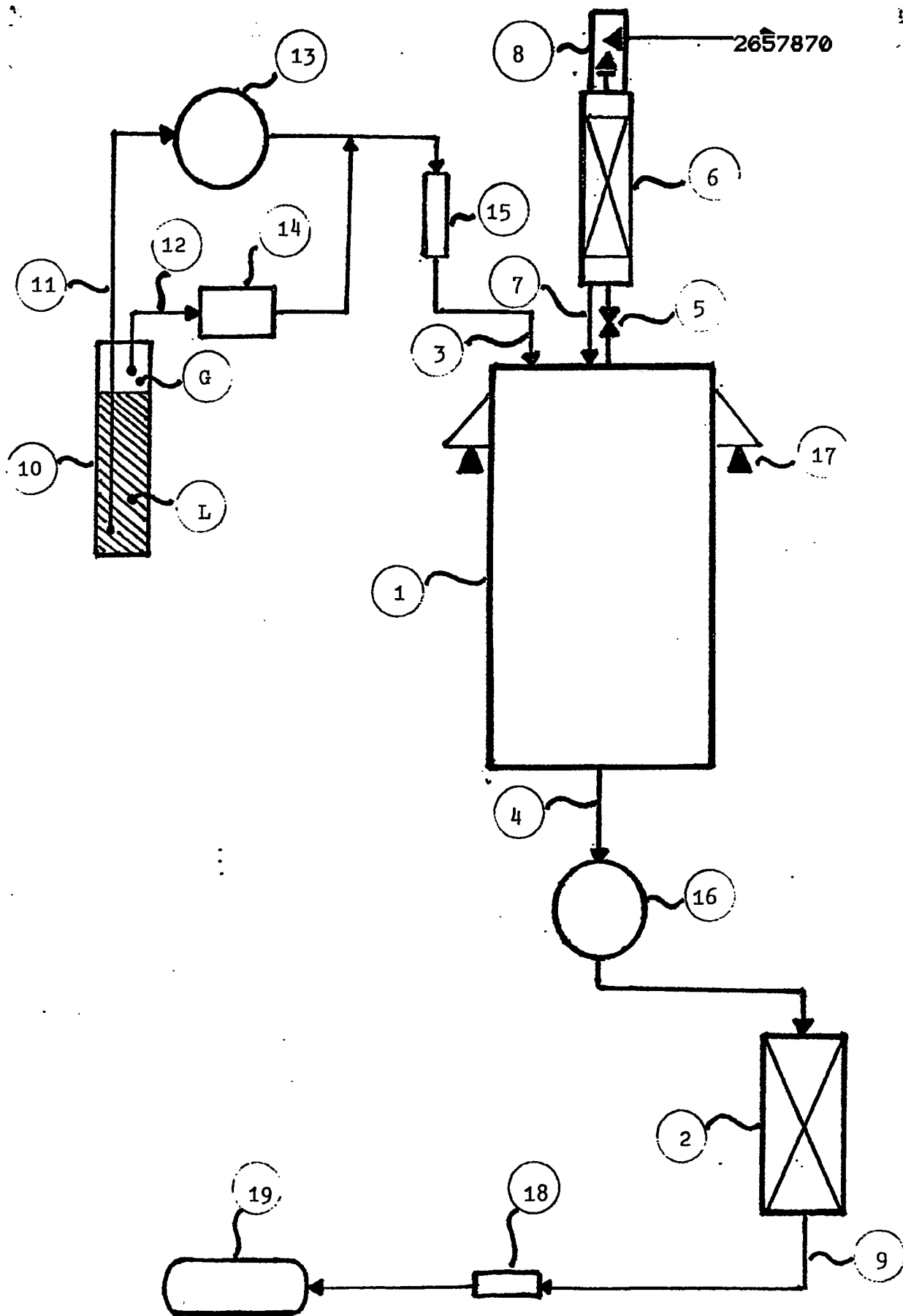


PLANCHE UNIQUE

**2657870**

N° d'enregistrement  
national

**INSTITUT NATIONAL**  
**de la**  
**PROPRIETE INDUSTRIELLE**

## RAPPORT DE RECHERCHE

**établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche**

FR 9001282  
FA 438833

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	US-A-2 863 830 (H. SCHNEIDER et al.) -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C 07 C 17/00
Date d'achèvement de la recherche 08-10-1990		Examinateur VAN GEYT J.J.A.
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général  : divulgation non-écrite  P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

EPO FORM 1503 00.82 (P0413)



? t s1/5/1

1/5/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI  
(c) 1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008815760

WPI Acc No: 91-319773/199144

XRAM Acc No: C91-138146

Recovering and purifying haloalkane contg. pressurising inert gas -  
partic. extinguishing agent, esp. trifluoro-bromo-methane

Patent Assignee: ATOCHEM (AQOR )

Inventor: ABEL M; RENOU F; TRESSE C

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
FR 2657870	A	19910809	FR 901282	A	19900205		199144 B

Priority Applications (No Type Date): FR 901282 A 19900205

Abstract (Basic): FR 2657870 A

A process is claimed for recovering and purifying a haloalkane (I) pressurised by an inert gas (II) and inside a container as 2 phases one being a liquid phase comprising mainly (I) and a small amt. of (II) dissolved in (I) and the other being a gaseous phase comprising mainly (II) and a small amt. of (I) dissolved in (II). The process comprises: (a) transferring in liquid form the totality of the 2 phases in the container to a storage tank, (b) in a first step removing the pressurising (II) of the phases mainly of desorption of (II) and (c) in a second step, drying (I) in liquid form and freed from pressurising (II).

USE/ADVANTAGE - The process allows total recovery and purification of (I) used as extinguishing agent (esp. CF3Br). It can also be applied to (I) used as coolants. (refrigeration appts. and air conditioning appts) and as degreasing solvents (in electronic industry in

Title Terms: RECOVER; PURIFICATION; HALOALKANE; CONTAIN; PRESSURISED; INERT ; GAS; EXTINGUISH; AGENT; TRI; FLUORO; BROMO; METHANE

Derwent Class: E16; J01; K01

International Patent Class (Additional): C07C-017/38; C07C-019/08

File Segment: CPI

?